

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-180120

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

G11B 7/26

(21)Application number : 11-372525

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : SANPEI TETSUHIKO

TAMURA NORIHITO

SHIRAI HIROSHI

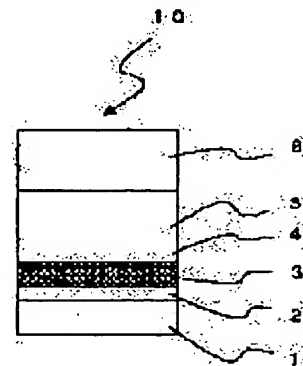
UMEZAWA KAZUYO

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a rewriting type optical recording medium, strong against a sudden temperature change and prominent in over-light characteristics even under a serious atmosphere.

**SOLUTION:** The rewriting optical recording medium is provided with a substrate 1, a first protective layer 2, a recording layer 3, a second protective layer 4, a metallic layer 5, and an ultraviolet ray curing resin layer 6 in this sequence. A phase change material is employed in the recording layer 3 while a polymer, containing C, F, or a polymer containing C and Si are contained except the phase change material. The polymer is formed through plasma polymerization upon forming the film of the recording layer. Owing to the existence of the polymer, the optical recording medium, strong against a sudden temperature change and prominent in the over-light characteristics, can be obtained.



- 1 基板
- 2 第1保護層
- 3 記録層
- 4 第2保護層
- 5 金属層
- 6 紫外線硬化樹脂層
- 10 光ディスク

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-180120

(P2001-180120A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 1 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7/26	5 3 1 5 D 0 2 9
7/26	5 3 1	B 4 1 M 5/26	X 5 D 1 2 1

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-372525

(22) 出願日 平成11年12月28日(1999. 12. 28)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 三瓶 哲彦

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 田村 礼仁

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74) 代理人 100099793

弁理士 川北 喜十郎

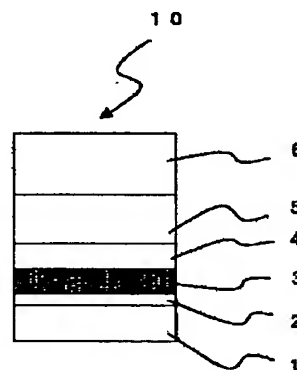
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 急激な温度変化に強く、過酷な環境下でもオーバーライト特性のよい書き換え型の光記録媒体を提供する。

【解決手段】 本発明の書き換え型光記録媒体は、基板1、第1保護層2、記録層3、第2保護層4、金属層5、紫外線硬化樹脂層6をこの順に供える。記録層には相変化材料を使用し、さらに相変化材料の他にC及びF、又はC及びS iを含むポリマーが含まれている。ポリマーは記録層成膜時にプラズマ重合によって形成される。このポリマーの存在により、急激な温度変化に強く、オーバーライト特性に優れた光記録媒体が得られる。



- 1 基板
- 2 第1保護層
- 3 記録層
- 4 第2保護層
- 5 金属層
- 6 紫外線硬化樹脂層
- 10 光ディスク

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光記録媒体であって、  
基板と；上記基板上に形成され、相変化材料から構成された記録層と；を備え、

上記記録層が、C及びFの少なくとも一方を記録層中に 1～20原子%含むことを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】 上記記録層がC及びFの両方を含み、かつ、Hを15原子%以下含むことを特徴とする請求項 1 に記載の光記録媒体。

【請求項 3】 上記相変化材料が、一般式  $Sb_x Te_y MA_z$  10  
MA<sub>z</sub> で表され、式中、MAはSn、Bi、Pb、Ga、Au、Ge及びInからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表し、 $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ は原子パーセントを表し、 $\alpha + \beta + \gamma = 100\%$ であり、 $5 \leq \alpha \leq 70$ 、 $10 \leq \beta \leq 85$ 、 $3 \leq \gamma \leq 50$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光記録媒体。

【請求項 4】 上記相変化材料が、さらにAg、Cu、Ta、W、Ir、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh及びNiからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を30原子%以下含むことを特徴とする請求項 3 に記載の光記録媒体。 20

【請求項 5】 上記記録層がFを含むポリマーを含んでいることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の光記録媒体。

【請求項 6】 光記録媒体であって、  
基板と；上記基板上に形成され、相変化材料から構成された記録層と；を備え、

上記記録層がC及びSiの少なくとも一方を記録層中に 1～15原子%含むことを特徴とする光記録媒体。 30

【請求項 7】 上記記録層がC及びSiの両方を含み、かつ、Hを2～20%含むことを特徴とする請求項 6 に記載の光記録媒体。

【請求項 8】 上記記録層が、さらにFを1～20原子%含むことを特徴とする請求項 7 に記載の光記録媒体。

【請求項 9】 上記相変化材料が、一般式  $Sb_x Te_y MA_z$  40  
MA<sub>z</sub> で表され、式中、MAはSn、Bi、Pb、Ga、Au、Ge及びInからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表し、 $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ は原子パーセントを表し、 $\alpha + \beta + \gamma = 100\%$ であり、 $5 \leq \alpha \leq 70$ 、 $10 \leq \beta \leq 85$ 、 $3 \leq \gamma \leq 50$ であることを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれか一項に記載の光記録媒体。

【請求項 10】 上記相変化材料が、さらに、Ag、Cu、Ta、W、Ir、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh及びNiからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を30原子%以下含むことを特徴とする請求項 9 に記載の光記録媒体。

【請求項 11】 上記記録層に、Siを含むポリマーを 50

含んでいることを特徴とする請求項 6 から 10 のいずれか一項に記載の光記録媒体。

【請求項 12】 基板上に記録層をスパッタリングで形成することにより光記録媒体を製造する方法において、上記スパッタリングに用いるスパッタガスがC及びFの少なくとも一方の元素を含むことを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【請求項 13】 上記スパッタガスがC及びFの少なくとも一方の元素を1～35%含むことを特徴とする請求項 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】 上記スパッタガスがAr、Xe、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>及びCOからなる群より選ばれた少なくとも1種類を含むことを特徴とする請求項 12 又は 13 に記載の光記録媒体の製造方法。

【請求項 15】 上記スパッタガスに、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、(但し  $x \geq 1$ 、 $y \geq 2$  である。)系ガス、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>F、メタノール、及びエタノールからなる群より選ばれた少なくとも1種類の有機化合物を含むことを特徴とする請求項 12 から 14 のいずれか一項に記載の光記録媒体の製造方法。

【請求項 16】 基板上に記録層をスパッタリングで形成することにより光記録媒体を製造する方法において、上記スパッタリングに用いるスパッタガスがC及びSiの少なくとも一方の元素を含むことを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【請求項 17】 上記スパッタガスがC及びSiの少なくとも一方の元素を1～15原子%含むことを特徴とする請求項 14 に記載の製造方法。

【請求項 18】 上記スパッタガスが有機ケイ素化合物ガス、Ar、Xe、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>及びCOからなる群より選ばれた少なくとも1種類のガスを含むことを特徴とする請求項 16 又は 17 に記載の光記録媒体の製造方法。

【請求項 19】 上記有機ケイ素化合物ガスが、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルシラン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ジエチルアミノトリメチルシラン、トリメチルビニルシラン、及びテトラメトキシシランからなる群より選ばれた少なくとも1種類のガスを含むことを特徴とする請求項 18 に記載の光記録媒体の製造方法。

【請求項 20】 基板上に記録層をスパッタリングで形成することにより光記録媒体を製造する方法において、上記スパッタリングが、C、F及びSiの少なくとも一種を含むターゲットと、一般式  $Sb_x Te_y MA_z$  で表され、式中、MAはSn、Bi、Pb、Ga、Au、Ge及びInからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表し、 $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ は原子パーセントであり、 $\alpha + \beta + \gamma = 100\%$ であり、 $5 \leq \alpha \leq 70$ 、 $10 \leq \beta \leq 85$ 、 $3 \leq \gamma \leq 50$ である合金のターゲットとを用いた

多元スパッタリングであることを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【請求項 21】 上記合金のターゲットが、さらに Ag、Cu、Ta、W、Ir、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh 及び Ni からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を 30 原子%以下含むことを特徴とする請求項 20 に記載の光記録媒体の製造方法。

【請求項 22】 基板上に記録層を真空蒸着で形成することにより光記録媒体を製造する方法において、C、F 及び Si の少なくとも一種を含む樹脂と、一般式  $Sb_xTe_yMA_z$  で表され、式中、MA は Sn、Bi、Pb、Ga、Au、Ge 及び In からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の元素を表し、 $\alpha$ 、 $\beta$  及び  $\gamma$  は原子パーセントであり、 $\alpha + \beta + \gamma = 100\%$  であり、 $5 \leq \alpha \leq 70$ 、 $10 \leq \beta \leq 85$ 、 $3 \leq \gamma \leq 50$  である合金との多元真空蒸着を用いることを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【請求項 23】 上記合金が、さらに、Ag、Cu、Ta、W、Ir、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh 及び Ni からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を 30 原子%以下含むことを特徴とする請求項 22 に記載の光記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、情報を記録するための記録層に相変化材料を用いた書き換え型の光記録媒体に関し、特に急激な温度変化を伴う過酷な環境下においても良好なオーバーライト特性を有する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の情報化社会の発達に伴い、これまで光や熱を用いて映像や音声などの情報をリアルタイムに記録できる情報記録媒体が開発されてきた。このうち、レーザー光によって情報記録媒体の記録層に情報の書き込みを行う記録原理は種々あるが、特に記録層材料の相変化、フォトダークニングなどの原子配列変化を利用した記録方法は、次のような利点を持つために注目されてきた。これらの記録原理を用いた光記録媒体は、記録に用いる薄膜の変形を殆ど伴わないので、2 枚の光記録媒体を直接貼り合わせた両面使用可能な光記録媒体が製造できるという長所を有している。また記録層材料の組成を適当に選べば、情報の書換えが可能となり、既に記録された情報を消去せずに新しい情報を重ね書きする、いわゆるダイレクトオーバーライトも可能になる。

【0003】 この種の記録原理に関する発明は多数出願されており、例えば、特公昭 47-26897 号公報に開示されている。この公報では、Te-Ge 系、As-Te-Ge 系、Te-O 系、In-Sb-Te 系及び G

e-Sb-Te 系などで構成される多くの記録用薄膜について開示されている。また、記録層を多層化し、各記録層を透明層で挟んだ構成とすることによって、書換えによる記録層の偏析、相分離を抑制する技術が知られており、例えば、特開平 3-295040 号公報に開示されている。また、特開平 9-30124 号公報には、記録層の N、O 濃度を適当な濃度に特定することにより、C/N や消去比が高く、しかも多数回のオーバーライトが可能な技術が開示されている。

10 【0004】 これらの光記録媒体の信頼性を確認するために、一般に次のような耐環境試験が実施されている。まず、光記録媒体に予めテスト信号を記録し、その光記録媒体を高温かつ多湿な過酷環境下に長時間（例えば、温度 80℃、湿度 90% の環境下で 500 時間）放置する。その後、予め記録した信号を再生し、記録信号が確実に再生されるかどうかを調べる。上記の従来技術による光記録媒体はこの試験をほぼ満足している。

【0005】

20 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、レーザー光の照射によって情報の記録・再生・消去を行う上記のような光記録媒体、いわゆる光ディスクは、情報社会の進展につれて広く普及し、様々な環境で使用されるようになってきている。そこで、光記録媒体は、上記の耐環境試験で試される環境変化に対応させるだけでなく、多種多様な状況下で使用されることを想定しなければならない。例えば、寒冷地で光記録媒体を使用する場合、0℃以下の環境で保存していた光ディスクを高温のディスクドライブ内に挿入して使用するような状況が想定される。この場合には、光ディスクは急激な温度変化に晒されることになり、このような温度変化の著しい過酷な環境下においても光記録媒体の記録再生の信頼性を確保する必要が生じている。

30 【0006】 そこで、上記従来の光記録媒体について、-30℃から+70℃程度の温度にわたる急激なヒートショック試験を行ったところ、試験前に記録した情報に、新たな情報をダイレクトオーバーライトすることができないということが分かった。試験後の光記録媒体を観察すると、記録層と保護層との境界面で体積変化、部分的な剥離、ピンホールの生成などの界面劣化が起こり、また、記録層の結晶化特性は満足できるものではないことが分かった。

40 【0007】 本発明はこのような状況に鑑みてなされたもので、その目的は、上記のヒートショック試験のような温度変化が著しい環境下においても、情報のオーバーライト及び記録情報の再生を確実に行うことができる光記録媒体を提供することにある。

【0008】

50 【課題を解決するための手段】 本発明の第 1 の態様に従えば、光記録媒体であって、基板と；上記基板上に形成され、相変化材料から構成された記録層と；を備え、上

記録層が、C及びFの少なくとも一方を記録層中に1～20原子%含むことを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0009】相変化材料を使用した光記録媒体では、主に、情報の記録に記録層の結晶質-非晶質の相変化を利用しており、相変化はレーザー光による加熱と冷却によって引き起こされる。結晶質の記録層に強いエネルギーの記録光を照射して熔融し、光照射された部分がその後急冷されることによって非晶質の情報記録点を形成する。逆に、この非晶質部分に記録光より弱いエネルギーの光を照射して熔融し、その後、熔融部分が徐々に冷えて結晶質に戻るにより、情報記録点を消去できる。このときの結晶核の形成は、記録層と保護層の界面のように組成が急激にあるいは不連続に変化する界面に生じ易いと考えられている。実際に、通常的环境下ではかかる界面に結晶核が形成され、この核を中心に結晶が成長することが知られている。しかし、温度変化が著しい環境下に光記録媒体が放置された場合に、かかる界面の状態が変質し、たとえ組成の不連続な部分が存在していたとしても結晶核が発生しにくく、結晶化が進行しなくなることが分かった。

【0010】本発明による光記録媒体では、記録層中に、C及びFの少なくとも一方の元素が、例えば、ポリマー又は合金の一成分の形で存在している。このうちFを含むポリマーについては、後述する実施例で示すように、XPS(X線電子分光)分析の結果からCやFの化学結合が確認されており、Sb及びTeを主成分とする結晶質を取り囲んで網目のような構造をとっていると考えられる。このポリマー又は合金の一部を構成しているC及びFの少なくとも一方の元素が、急激な温度変化を伴う過酷な環境下において記録層と保護層の界面の変質劣化、記録層物質移動、構成原子の偏析を防止する役目を果たし、正常な結晶核の発生を促進すると考えられる。したがって、温度変化の激しい環境下においても記録情報の確実な再生、及びオーバーライトを維持することができる。XPS及びAES(オージェ電子分光)による定量分析結果から、上記のような効果を生ずる場合には、C及びFの少なくとも一成分が記録層中に1～20原子%含まれる。

【0011】温度変化による記録層の劣化防止のため、記録層中に含ませる元素は、C及びFの両方を用いることができ、さらにHを同時に含ませることができる。この場合は、Hは記録層中1～5%含ませることにより、記録層の耐酸性向上に有効となる。

【0012】記録層を主に構成する相変化材料は、一般式Sb<sub>α</sub>Te<sub>β</sub>MA<sub>γ</sub>で表される。式中、MAはSn、Bi、Pb、Ga、Au、Ge及びInからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表す。α、β及びγは原子パーセントを表し、α+β+γ=100%であり、5≤α≤70、10≤β≤85、3≤γ≤50であ

ることが好ましい。相変化材料は、さらに、Ag、Cu、Ta、W、Ir、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh又はNi、あるいは、それらの組み合わせを30原子%以下含むことが好ましい。また、上記以外に記録層は任意の元素を含み得る。

【0013】本発明の第2の態様に従えば、光記録媒体であって、基板と；上記基板上に形成され、相変化材料から構成された記録層と；を備え、上記記録層がC及びSiの少なくとも一方を記録層中に1～15原子%含むことを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0014】急激な温度変化による記録層の劣化を防止するため、本発明の第2の態様に従う光記録媒体の記録層は、C及びSiの少なくとも一方の元素を含む。このC及びSiの少なくとも一方の元素は、例えば、金属結晶を取り巻くポリマーを形成していてもよく、金属結晶の一部に取り込まれその結晶を構成していてもよい。これらの元素を添加することにより、C及びFの少なくとも一方を用いた場合と同様に、急激な温度変化を伴う過酷な環境下において記録層と保護層の界面の変質劣化、記録層物質移動、構成原子の偏析を防止できる。XPS及びAESによる定量分析結果から、そのような効果を生ずる場合のC及びSiの記録層中の含有率は1～15原子%であることが分かった。後述する実施例2では、記録層中にC及びSiを含むポリマーを存在させることによって、過酷な環境下での光記録媒体のオーバーライト特性を向上させた。さらに、実施例2では、Siを用いると、Fを用いるよりもより耐熱性の高いポリマーを形成し得るので、Siの場合はFの場合よりも低い含有率で温度変化による記録層の劣化防止効果が現れることが分かった。また、記録層中には、C及びSiの両方を含ませてもよく、この場合、急激な温度変化による記録層の劣化を一層有効に防止するために、H及び/又はFを含ませ得る。

【0015】本発明の第2の態様に従う光記録媒体の記録層を主に構成する相変化材料は、一般式Sb<sub>α</sub>Te<sub>β</sub>MA<sub>γ</sub>で表される。式中、MAはSn、Bi、Pb、Ga、Au、Ge及びInからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表す。α、β及びγは原子パーセントを表し、α+β+γ=100%であり、5≤α≤70、10≤β≤85、3≤γ≤50が好ましい。相変化材料には、さらにAg、Cu、Ta、W、Ir、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh又はNi、あるいは、それらの組み合わせを30原子%以下含むことが好ましい。また、上記以外に記録層は任意の元素を含み得る。

【0016】本発明の第3の態様に従えば、基板上に記録層をスパッタリングで形成することにより光記録媒体を製造する方法において、上記スパッタリングに用いるスパッタガスがC及びFの少なくとも一方の元素を含む

ことを特徴とする光記録媒体の製造方法が提供される。

【0017】本発明の光記録媒体の製法によれば、記録層を、C及びFの少なくとも一方をその中に存在させて形成するには、スパッタリングを用いる。その際に用いるスパッタガスには、C及びFの少なくとも一方が含まれる。組成比、すなわち、CやFの量を簡便に制御するには、スパッタ室でこれらの元素を含む有機ガス（スパッタガス）をプラズマで解離し、ターゲットからスパッタされたSb、Te等と基板上で混合させる製造方法が好ましい。CHF<sub>3</sub>等のスパッタガスは、プラズマによって加熱され、分子の一部が外れるなどして分解し、ラジカル化する。記録相中にポリマーを形成する場合には、プラズマ条件を適当に設定することにより、これらのラジカルが基板上で反応し、スパッタ中の素反応の一つとして基板上でのプラズマ重合が起こるようにすることができる。このようにして有機ガスであるモノマーが重合し、網目構造群、いわゆるポリマーがSb及びTeなどの結晶粒子とともに形成される。これらポリマーは、記録層の膜全体に存在していると考えられる。スパッタガス中、C及びFの少なくとも一方の元素は1～20原子%で含まれるのが好ましい。

【0018】スパッタリングによって、記録層中にC及びFの少なくとも一方の元素を存在させて記録層を形成するために、スパッタガスとして具体的には次のものを用い得る。すなわち、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>（但し、x、yはx≥1、y≥2）系ガス、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>F、その他のC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub>系ガス（但し、x、y、zは、x≥1、y≥2、z≥2）炭化水素ガス、水酸基を有する鎖式または脂環式の炭化水素、水酸基を有する芳香族炭化水素、メタノール、又はエタノール、あるいは、それらの組み合わせである有機化合物を含むガスを用い得る。このうちエタノールなど比較的沸点の低いものは、加熱して用いてもよい。さらに、スパッタガスは、Ar、Xe、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>及びCOからなる群より選ばれた少なくとも一種類を含んでいてもよい。

【0019】本発明の第4の態様に従えば、基板上に記録層をスパッタリングで形成することにより光記録媒体を製造する方法において、上記スパッタリングに用いるスパッタガスがC及びSiの少なくとも一方の元素を含むことを特徴とする光記録媒体の製造方法が提供される。

【0020】本発明の第4の態様に従う製法において、記録層中にC及びSiの少なくとも一方の元素を含有させて記録層を形成する場合に、スパッタリングが用いられる。スパッタガスには、有機ケイ素化合物ガス、Ar、Xe、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>又はCO、あるいは、それらの組み合わせであるガスを含み得る。

【0021】スパッタガスに混合する有機ケイ素化合物ガスとして、具体的には、ヘキサメチルジシロキサン、

ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルシラン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ジエチルアミノトリメチルシラン、トリメチルビニルシラン又はテトラメトキシシラン、あるいは、それらの組み合わせであるガスを用い得る。

【0022】本発明の第5の態様に従えば、基板上に記録層をスパッタリングで形成することにより光記録媒体を製造する方法において、上記スパッタリングが、C、F及びSiの少なくとも一種を含むターゲットと、一般式Sb<sub>α</sub>Te<sub>β</sub>MA<sub>γ</sub>で表され、式中、MAはSn、Bi、Pb、Ga、Au、Ge及びInからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表し、α、β及びγは原子パーセントであり、α+β+γ=100%であり、5≤α≤70、10≤β≤85、3≤γ≤50である合金のターゲットとを用いた多元スパッタリングであることを特徴とする光記録媒体の製造方法が提供される。上記合金のターゲットはさらにAg、Cu、Ta、W、Ir、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh又はNi、あるいは、それらの組み合わせを30原子%以下含むことが好ましい。また、ターゲットは上記以外に任意の元素を含み得る。

【0023】本発明の第6の態様に従えば、基板上に記録層を真空蒸着で形成することにより光記録媒体を製造する方法において、C、F及びSiの少なくとも一種を含む樹脂と、一般式Sb<sub>α</sub>Te<sub>β</sub>MA<sub>γ</sub>で表され、式中、MAはSn、Bi、Pb、Ga、Au、Ge及びInからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を表し、α、β及びγは原子パーセントであり、α+β+γ=100%であり、5≤α≤70、10≤β≤85、3≤γ≤50である合金との多元真空蒸着を用いることを特徴とする光記録媒体の製造方法が提供される。上記合金は、さらにAg、Cu、Ta、W、Ir、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh又はNi、あるいは、それらの組み合わせを30原子%以下含むことが好ましい。また、該合金は、上記以外に任意の元素を含み得る。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の光記録媒体及びその製造方法について、以下に実施例を用いて具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例に限定されない。

【0025】

【実施例1】本実施例では、光記録媒体として、図1に断面構造を示すように、案内溝を有する基板1上に、第1保護層2、情報記録用薄膜3、第2保護層4、金属層5及び紫外線硬化樹脂層6を順次有する光ディスク10を作製した。光ディスク10の製造方法、得られた光ディスクの分析結果及び耐環境試験を実施した結果について以下に説明する。

【0026】基板1として、直径120mm、厚さ0.

6mmのポリカーボネート樹脂板を用意した。この基板1の表面には、アドレス情報などを含む凹凸ピットと、ピッチ幅1.48 $\mu$ m、溝幅0.74 $\mu$ m、深さ65nmのU字型溝とが予め形成されている。この基板1上に、(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>の第1保護層2をスパッタリングにより、約90nmの厚さに積層した。第1保護層2上に記録層3として、スパッタリングにより、SbTeAgInとFを含むポリマーとが混在する記録層3を約20nmの厚さに積層した。ターゲットにはSb<sub>82</sub>Te<sub>27</sub>Ag<sub>4</sub>In<sub>7</sub>の組成の合金ターゲットを用い、スパッタガスにはCHF<sub>3</sub>ガスとArの混合ガスを用いた。混合比は、CHF<sub>3</sub>/(CHF<sub>3</sub>+Ar)=15%であった。このときのスパッタ条件は、スパッタガスのガス圧0.34Pa、投入電力密度1.6W/cm<sup>2</sup>、電極間距離19cm、及びRF高周波の周波数13.56MHzであった。この記録層3上に第1保護層2と同様にして、(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>の第2保護層4を、スパッタリングにより、25nmの厚さに積層した。さらに第2保護層4上に、Al<sub>99</sub>Ti<sub>1</sub>(重量%)の組成の金属層5をスパッタリングにより積層した。最後に紫外線硬化樹脂をスピナーで塗布し、紫外線を照射して樹脂を硬化させ、紫外線硬化樹脂層5を形成した。このようにして、図1に示す構造の光ディスクを作製した。さらに、上記と同様の方法で作製したもう一枚の光ディスクを用意し、紫外線硬化樹脂層同士を内側にして接着材で貼り合わせ、貼り合わせ型の光ディスクを完成させた。

【0027】作製した光ディスクの記録層のXPS分析を行った結果、CとFが重合し、さらにHが結合したデフロン状のポリマー重合膜が確認された。また、同じ記録層のX線回折法による解析結果からは、SbAgTeInの化学量論組成に近いと考えられる結晶構造が確認された。これらの分析結果より、C、F及びHのポリマー重合膜は、AgInSbTe金属結晶粒子を取り巻いて、その粒界に形成されていると考えられる。

【0028】この実施例の光ディスクについてオーバーライト不良率とCHF<sub>3</sub>ガス濃度(CHF<sub>3</sub>/(CHF<sub>3</sub>+Ar))の関係を調べるために、記録層形成の際のCHF<sub>3</sub>ガス濃度を5%から20%まで5%ごとに変えた以外は、上記と同様の操作を経て、各ガス濃度で光ディスクをそれぞれ50枚作製した。

【0029】このポリマー重合膜の生成速度は、CHF<sub>3</sub>をモノマーとするポリマー生成速度とArイオンによるスパッタリング時のエッチング速度との競合で決まると考えられる。CHF<sub>3</sub>濃度が小さい、すなわちAr濃度が大きくなると、重合したポリマーがArイオンでエッチングされ、重合膜は形成されにくくなることが分かった。このほか、ポリマー重合膜の生成速度は、CHF<sub>3</sub>濃度以外には、プラズマ励起用RF周波数、投入電力密度、ガス圧、電極間距離に依存することが分かった。

励起用RF周波数は、本実施例では13.56MHzを用いたが、これを40KHzとすると、イオンの基板への衝撃が強くなりポリマーが形成されにくくなった。また、投入電力は、本実施例では1.6W/cm<sup>2</sup>と設定したが、この投入電力が増大するとともにポリマーの生成量は大きくなる傾向にあった。スパッタガスのガス圧は、本実施例では0.34Paを用いたが、ガス圧が大きくなるほどポリマーの生成量は大きくなる傾向にあった。電極間距離は、本実施例では19cmに設定したが、電極間距離が10cmではポリマーの生成量は半減した。一方、電極間距離が30cmではポリマーの生成量は約1.5倍になった。

【0030】上記のように記録層形成時のスパッタガス濃度を種々の濃度に変化させて作製した全ての光ディスクについて、記録再生特性を以下の条件で測定した。光ディスクを線速3.5m/秒で回転させ、波長650nmの半導体レーザー光を光ディスクの基板側から照射した。この際、NA(開口数)0.6の対物レンズを用いて、光ディスクの記録層にレーザー光を集光して記録及び再生を行った。記録は、レーザーパワーを高パワーと低パワーの間でパワー変調して行った。また、最短の長さのマーク以外は、記録パルスを複数に分割するマルチパルス記録波形を用いた。このような手法で上記の光ディスクに8-16変調されたランダム信号を記録した。このランダム信号を再生したところ、ジッタは全て8%以下であった。

【0031】次に、ランダム信号を記録した光ディスクを、耐環境試験として-30℃環境及び+70℃環境を1時間ずつ交互に3回繰り返す雰囲気中に保存した。その後、各々の光ディスクについて、初めに記録したランダム信号の上に新たな情報をダイレクトオーバーライトにより記録した後、それらの信号のジッタを測定した。その結果は、後述する表1に示すように、記録層形成時のスパッタガスとしてCHF<sub>3</sub>濃度が5%ではオーバーライト不良枚数が光ディスク50枚中4枚、CHF<sub>3</sub>濃度が10%ではオーバーライト不良枚数が50枚中3枚、CHF<sub>3</sub>濃度が15%ではオーバーライト不良枚数が50枚中0枚であった。ここで、ジッタが8%を超えた場合には、オーバーライト不良であると評価した。15%までではCHF<sub>3</sub>濃度が大きくなるほどオーバーライト不良枚数が減る傾向にある。しかしCHF<sub>3</sub>濃度が20%を超えるとオーバーライト不良枚数は光ディスク50枚中42枚に増加した。

【0032】ここで、C又はFの記録層中含含有率の最適範囲は、ターゲットへのプラズマ励起用RF周波数(励起周波数)、ガスの種類によって変化するため、オーバーライト不良率が0の場合の、最適混合ガス中のC、F濃度範囲を表2にまとめ、後述する表1に続いて示した。表2には、励起周波数は13.56MHz(CHF<sub>3</sub>ガス)と40KHz(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス)の例を示した。



13.56MHz (CHF<sub>3</sub>ガス)では、スパッタガス中のC、Fの最適濃度は、Cは1～3原子%であり、Fは3～9原子%であった。一方、40KHz (C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス)ではスパッタガス中のC、Fの最適濃度は、Cは10～17原子%であり、Fは20～33%であった。このようにスパッタガス中の最適なC、Fの原子%は、有機ガス種及び励起周波数依存が認められるが、スパッタガス中のC、Fの濃度はおよそ1～35原子%が好適であり、このうち1～30原子%がより望ましい。

#### 【0033】

【比較例1】実施例1との比較のため、スパッタガスにCHF<sub>3</sub>を含有させずにArのみとし、それ以外は実施例1と同様の条件及び材料で貼り合わせ型の光ディスクを作製した。

10

\*【0034】作製した光ディスクに、実施例1と同様の条件でランダム信号を記録した。この信号を実施例1と同様に再生したところ、ジッタは8%以下になった。次に、その信号を記録した光ディスクを、耐環境試験として、-30℃環境及び+70℃環境を1時間ずつ交互に3回繰り返す雰囲気中に保存した。試験終了後、この光ディスクについて、初めに記録したランダム信号の上に新たな信号をダイレクトオーバーライトにより記録して、その再生信号のジッタを測定した。その結果は、以下の表1に示すように、CHF<sub>3</sub>ガス濃度が0%では、オーバーライト不良枚数が光ディスク50枚中46枚であった。

#### 【0035】

##### 【表1】

表1 CHF<sub>3</sub>ガス濃度とオーバーライト不良率の関係

	CHF <sub>3</sub> ガス濃度%	記録層中のC及びFの平均含有率(原子%)		オーバーライト不良率
		C	F	
実施例1	5	1	2	4/50
	10	15	10	3/50
	15	18	14	0/50
	20	30	40	42/50
比較例1	0	0	0	46/50

#### 【0036】

##### ※ ※【表2】

表2 オーバーライト不良率0の場合のスパッタガス中のC及びFの濃度

励起周波数	ガス種	ガス濃度(%)	スパッタガス中のC(原子%)	スパッタガス中のF(原子%)
13.56MHz	CHF <sub>3</sub>	5	1	3
		15	3	9
40KHz	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	30	10	20
		40	17	33

【0037】実施例1及び比較例1の結果から明らかのように、スパッタガスにCHF<sub>3</sub>ガスを加え、そのCHF<sub>3</sub>ガス濃度を適切に選択すると、上記のような苛酷な環境変化を経てもオーバーライト不良率をほぼ0にできることが分かった。すなわち、記録層中に生成されたC、H及びFを含むポリマーは、急激な温度変化を伴う過酷な環境下において記録層と保護層の界面の変質劣化を防止し、正常な結晶核の形成を促進し、光ディスクのオーバーライト特性を大幅に改善することが出来ることが分かった。

#### 【0038】

【実施例2】上記の実施例1では、スパッタガスとしてCHF<sub>3</sub>ガスを用い、記録層中のポリマーにFを含有させたが、本実施例では記録層中にFの代わりにSiを含有させた。そのため、スパッタガスには有機ケイ素化合物であるヘキサメチルジシロキサン(以後HMDSOと記す。)を用いたが、それ以外は実施例1と同様にして光ディスクを作製した。

40

【0039】基板として、実施例1と同様のプリフォーマットが形成されたポリカーボネート基板を用意した。この基板上に、(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>の第1保護層を、スパッタリングにより約90nmの厚さに積層した。この第1保護層上に記録層として、スパッタリングにより、SbTeAgInの結晶とSiを含むポリマーとが混在する記録層を約20nmの厚さに積層した。ターゲットにはSb<sub>62</sub>Te<sub>27</sub>Ag<sub>4</sub>In<sub>7</sub>の組成の合金ターゲットを用い、スパッタガスにはHMDSOガスとArの混合ガスを用いた。混合比は、HMDSO/(HMDSO+Ar)=9%であった。このときのその他のスパッタ条件は、スパッタガスのガス圧0.34Pa、投入電力密度1.6W/cm<sup>2</sup>、電極間距離19cm、RF高周波の周波数13.56MHzであった。この記録層上に第1保護層と同様にして、(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>の第2保護層を、スパッタリングにより25nmの厚さに積層した。さらに第2保護層上に、Al<sub>99</sub>Ti<sub>1</sub>(重量%)の組成の金属層をス

50

パツタリングにより積層した。最後に紫外線硬化樹脂をスピナーで塗布し、紫外線を照射して樹脂を硬化させ、紫外線硬化樹脂層を形成した。このようにして、図1に示す構造の光ディスクを作製した。さらに、同様の方法で作製したもう一枚の光ディスクを用意し、紫外線硬化樹脂層同士を内側にして接着材で貼り合わせ、貼り合わせ型の光ディスクを完成させた。

【0040】上述のように作製した光ディスクの記録層をXPS分析したところ、Si、C及びFを含むポリマー重合膜が形成されていることが確認された。また、同じ記録層のX線回折による解析の結果から、SbAgTeInの化学量論組成に近いと考えられる結晶構造が確認された。Si、C及びFを含むポリマー重合膜は、AgInSbTe金属結晶粒子を取り巻いて、その粒界に形成されていると考えられる。この結果からスパッタガスにHMDSOを混合した場合も、実施例1のCHF<sub>3</sub>ガスの場合と同様にポリマーが形成されたことが分かった。

【0041】この実施例の光ディスクのオーバーライト不良率とHMDSOガス濃度(HMDSO/(HMDSO + Ar))の関係を調べるため、記録層成膜時のHMDSO濃度を3%及び6%にそれぞれ変えた以外は、上記と同様の操作を行って光ディスクをそれぞれの濃度について50枚作製した。

【0042】作製した光ディスクに、実施例1と同様の条件でランダム信号を記録した。この信号を実施例1と同様に再生したところ、ジッタは8%以下であった。次に、その信号を記録した光ディスクを、耐環境試験として、-30℃環境及び+70℃環境を1時間ずつ交互に\*

表3 ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)ガス濃度とオーバーライト不良率の関係

	ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)濃度%	記録層中のC及びSiの平均含有率(原子%)		オーバーライト不良率
		C	Si	
実施例2	3	2	1	9/50
	6	8	5	12/50
	9	14	9	0/50
比較例2	0	0	0	46/50

【0046】実施例2及び比較例2の結果から、HMDSO濃度を適切に選択することにより、光ディスクのオーバーライト特性を大幅に改善できることが分かった。実施例1のFを含んだポリマーと同様に、本実施例で作製した光ディスクの記録層に含まれるSiを含むポリマーは、その網目構造原子群が急激な温度変化を伴う過酷な環境下において記録層と保護層の界面の変質劣化を防止し、正常な結晶核の形成を促進させる効果があることが確認できた。また、ポリマーにSiを含有した場合には、Fを含有した場合に比較して、低い含有率で温度

\* 3回繰り返す雰囲気中に保存した。試験終了後、この光ディスクについて、初めに記録したランダム信号の上にダイレクトオーバーライトにより新たな信号を記録して、その再生信号のジッタを測定した。その結果は、下記の表3に示すように、HMDSO濃度が3%ではオーバーライト不良枚数は光ディスク50枚中9枚であった。HMDSO濃度が6%ではオーバーライト不良枚数は50枚中12枚であった。HMDSO濃度が9%ではオーバーライト不良枚数は50枚中0枚であった。オーバーライトの評価は、再生信号のジッタが8%を超えた場合に不良と判断して行った。

【0043】

【比較例2】実施例2との比較のため、スパッタガスにHMDSOを含有させずにArのみとし、それ以外は実施例2と同様の条件及び材料で貼り合わせ型の光ディスクを作製した。

【0044】作製した光ディスクに、実施例1と同様の条件でランダム信号を記録した。この信号を実施例1と同様に再生したところ、ジッタは8%以下であった。次に、ランダム信号を記録した光ディスクを、耐環境試験として、-30℃環境及び+70℃環境を1時間ずつ交互に3回繰り返す雰囲気中に保存した。試験終了後、この光ディスクについて、初めに記録したランダム信号の上に新たな信号をダイレクトオーバーライトにより記録して、再生信号のジッタを測定した。その結果は、以下の表2に示すように、HMDSO濃度が0%では、オーバーライト不良枚数が光ディスク50枚中46枚であった。

【0045】

【表3】

表3 ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)ガス濃度とオーバーライト不良率の関係

	ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)濃度%	記録層中のC及びSiの平均含有率(原子%)		オーバーライト不良率
		C	Si	
実施例2	3	2	1	9/50
	6	8	5	12/50
	9	14	9	0/50
比較例2	0	0	0	46/50

変化による記録層の劣化防止効果が現れることが分かった。これはより高耐熱性のSi含有重合膜のポリマーが形成されたためと考えられる。

【0047】上記実施例1及び2では、記録層の相変材料としてAgInSbTeを用いたが、この他にGeSbTe系記録層を用いても、本実施例同様にC及びFの少なくとも一方、又はC及びSiの少なくとも一方の元素を含んだ記録層の形成が可能である。すなわち、本発明の方法を用いれば、本実施例と同様に急激な温度変化による記録層の劣化防止の効果が得られる。

【0048】

【発明の効果】本発明の光記録媒体は、急激な温度変化を伴う厳しい環境下においても、ジッタが小さく良好なオーバーライト特性を有している。したがって、本発明の光記録媒体は、記録情報を損なうことなくそのような環境下での使用や長期保存が可能である。また、本発明の光記録媒体の製造方法によれば、記録情報の信頼性の高いそのような光記録媒体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

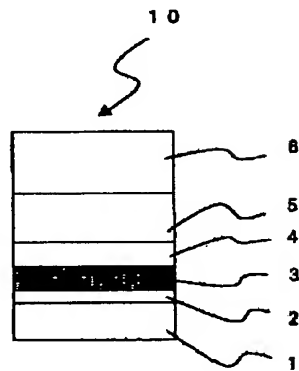
【図1】実施例1に係る光ディスクの構造を示す概略断 \*10

\* 面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第1保護層
- 3 記録層
- 4 第2保護層
- 5 金属層
- 6 紫外線硬化樹脂層
- 10 光ディスク

【図1】



- 1 基板
- 2 第1保護層
- 3 記録層
- 4 第2保護層
- 5 金属層
- 6 紫外線硬化樹脂層
- 10 光ディスク

フロントページの続き

(72)発明者 白井 寛  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 梅澤 和代  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

Fターム(参考) 2H111 EA04 EA12 EA23 EA31 FA01  
FB05 FB06 FB07 FB09 FB10  
FB12 FB16 FB17 FB21 FB22  
FB23 FB26 FB28 FB29 FB30  
FB50 GA03  
5D029 JA01 JB35 JC20  
5D121 AA01 EE03 EE09 EE12 EE14  
EE17